

CLIPPEDIMAGE= JP411080852A
PAT-NO: JP411080852A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11080852 A
TITLE: PRODUCTION OF TIN WITH LOW ALPHA-RAY DOSE

PUBN-DATE: March 26, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OOMURA, TOSHIMASA
MAKI, KAZUMASA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

mitsubishi materials corp N/A

APPL-NO: JP09236883

APPL-DATE: September 2, 1997

INT-CL_(IPC): C22B025/08; B23K035/40 ; C23C014/34

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain tin minimal in a dose of alpha rays by alloying tin and lead having an alpha-ray dose not higher than a specific value and then carrying out refining for removing lead contained in tin.

SOLUTION: The dose of alpha ray in lead to be alloyed with tin is regulated to ≤ 10 cph/cm². When lead having an alpha-ray dose exceeding this value is used, the dose of alpha rays resultant from tin remaining in trace quantities cannot be reduced to ≤ 0.001 cph/cm². It is desirable to regulate the amount of lead to be alloyed with tin to 0.1 to 99%. After tin and such lead are alloyed, refining for removal of lead contained in tin is performed. By this method, ²¹⁰Pb contained in tin can be removed, and as a result, tin minimal in the dose of alpha ray can be produced. To be concrete, tin and lead are melted in a high purity graphite crucible in a nitrogen atmosphere by means of a high frequency induction furnace to form an alloy, and this alloy is introduced into a vacuum distillation apparatus and heated to remove lead by evaporation.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80852

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 2 B 25/08

C 2 2 B 25/08

B 2 3 K 35/40

3 4 0

B 2 3 K 35/40

3 4 0 Z

// C 2 3 C 14/34

C 2 3 C 14/34

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-236883

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月2日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 大村 豪政

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マ

テリアル株式会社三田工場内

(72) 発明者 牧 一誠

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マ

テリアル株式会社三田工場内

(74) 代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 低 α 線量錫の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低 α 線量錫の製造方法を提供する。

【解決手段】 錫と α 線量が10cph/cm²以下の鉛を合金化した後、錫に含まれる鉛を除去する精錬を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫と α 線量が 10 cph/cm^2 以下の鉛を合金化した後、錫に含まれる鉛を除去する精練を行うことを特徴とする低 α 線量錫の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、 α 線量の極めて少ない低 α 線量錫の製造方法に関するものであり、特に電子部品を製造するための、はんだ、スパッタリングターゲットまたは化学蒸着材料などの原料として用いる α 線量が 0.0005 cph/cm^2 未満の低 α 線量錫の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、錫は、はんだの原料であることは知られており、はんだは半導体メモリにおけるチップと基板の接合など半導体装置の製造に使用されている。これら半導体装置は、近年、ますます高密度化および高容量化する傾向にあり、それに伴って、はんだから放射される α 線がソフトエラーの発生に大きな影響を及ぼすようになってきた。そのため、半導体装置の製造に使用されるはんだは α 線量が少ないものが望まれており、はんだの原料となる錫についても低 α 線量の錫が求められている。

【0003】低 α 線量錫を得る方法として、(a) 99.95重量%以上の品位を有する錫をアノードとし、電解液として $\text{Sn: } 30\sim 150\text{ g/l}$ 、放射性同位元素をほとんど含有しないスルファミン酸： $30\sim 200\text{ g/l}$ を用い、カソード電流密度： $0.5\sim 2.0\text{ Am p/dm}^2$ 、液温度： $15\sim 50^\circ\text{C}$ の条件で電解を行う方法（特公昭62-1478号公報参照）、(b) J I S-K 8951に規定される試薬特級硫酸の規格に適合する濃硫酸を用いて作製された $50\sim 280\text{ g/l}$ の硫酸電解液中で、品位が99.90重量%以上である錫を陽極に用いて電解を行う方法（特開平1-283398号公報参照）などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法で得られた錫の α 線量は十分に低くはなく、例えば、前記(a)の電解により得られた錫の α 線量は 0.2 cph/cm^2 以下であり、さらに(b)の電解により得られた錫の α 線量は 0.03 cph/cm^2 以下であって、現在のところ、錫の α 線量を 0.001 cph/cm^2 以下に下げることのできる技術はなく、なお一層の低 α 線量の錫が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、従来よりも一層の低 α 線量錫を得るべく研究を行った結果、(イ)通常の錫から放射される α 線源は、不純物として含まれるPbの内の放射性核種である ^{210}Pb の孫核種 ^{210}Po がほとんどである、(ロ)前記 ^{210}Pb の

含有量の少ない錫は、通常の錫に α 線量が 10 cph/cm^2 以下の鉛を合金化して錫-鉛合金を製造した後、得られた錫-鉛合金を各種の方法（たとえば、従来の前記(a)または(b)の方法）で精製すると、合金化したPbを除去することができ、従来よりも一層 α 線量の少ない低 α 線量錫を得ることができる、などの研究結果が得られたのである。

【0006】この発明は、かかる研究結果に基づいて成されたものであって、(1)錫と α 線量が 10 cph/cm^2 以下の鉛を合金化した後、錫に含まれる鉛を除去する精練を行う低 α 線量錫の製造方法、に特徴を有するものである。

【0007】錫と合金化する鉛の α 線量を 10 cph/cm^2 以下としたのは、錫と合金化する鉛の α 線量が 10 cph/cm^2 を越える鉛を使用すると、極微量残留した鉛による α 線量が 0.001 cph/cm^2 以下に下げることができなくなるところから、錫と合金化する鉛の α 線量を 10 cph/cm^2 以下と定めた。

【0008】その際、錫と合金化する鉛の量は、0.1～99%の範囲内にあることが好ましい。したがって、この発明は、(2)錫と α 線量が 10 cph/cm^2 以下の鉛を0.1～99%の範囲内で合金化した後、錫に含まれる鉛を除去する精練を行う低 α 線量錫の製造方法、に特徴を有するものである。

【0009】この発明で錫と α 線量が 10 cph/cm^2 以下の鉛を合金化した後、錫に含まれる鉛を除去する精練を行うと従来よりも低 α 線量の錫が得られる理由として、錫と合金化した鉛を除去する精練を行うことにより、錫に含まれている ^{210}Pb を除去することができ、 α 線量の低い錫を作製することができたものと考えられる。

【0010】錫の α 線源が主に ^{210}Pb であるが、 ^{210}Pb 量を直接測定することは難しい。従って、一般に、 ^{210}Pb から放射される α 線は、 $^{210}\text{Pb}(\beta\text{崩壊})\rightarrow^{210}\text{Bi}(\beta\text{崩壊})\rightarrow^{210}\text{Po}(\alpha\text{崩壊})\rightarrow^{206}\text{Pb}$ のごとく崩壊する過程で ^{210}Po が α 崩壊して ^{206}Pb になる際に放射されることから、錫中の ^{210}Po 量を分析により正確に測定し、この ^{210}Po 量の測定値により錫に含まれる ^{210}Pb 量を評価している。

【0011】

【発明の実施の形態】表面 α 線量が 5 cph/cm^2 、純度：99.99%の市販のSnと、表面 α 線量が 10 cph/cm^2 、純度：99.99%の市販のPbを用意し、SnとPbを窒素雰囲気中、高純度黒鉛ルツボ内で高周波誘導炉で溶解し、Sn-5wt%Pb合金を製造した。

【0012】実施例1

前記Sn-5wt%Pb合金を高純度黒鉛ルツボに入れ、これを真空蒸留装置に装入し、 10^{-3} Torr の真

3

空雰囲気中、900℃で10時間加熱した。この真空蒸留装置は、ルツボの設置場所の真上に水で冷却された捕集傘が設置されており、蒸発したPbは捕集傘内で凝固し、Pbが除去される。冷却後、高純度黒鉛ルツボ内に残留したSnを取り出し、これを原料として同様に再度真空蒸留したSnを1mmの厚さに圧延し、Sn板を作製した。

【0013】このSn板を3年経過させた後、この合金板の4000cm²を試料とし、表面α線量を(株)住化分析センター製(LACS-4000M、測定下限: 0.0005cph/cm²)で96時間測定した。この装置の測定下限は0.0005cph/cm²であり、この装置では表面α線量を測定することができなかつたところから、表面α線量は0.0005cph/cm²未満であることが分かり、その結果を表1に示した。

【0014】さらに、この3年経過させたSn板: 3gを試料とし、これを熱塩酸で溶解した液に、²⁰⁸Po溶液を1dpm(decay/min)添加し、0.5モルHCl溶液に調整した後、銀板を6時間浸漬し、²⁰⁸Poを銀板表面に電着させ、この銀板をシリコン表面障壁型α線測定装置(SSB、測定面積: 70cm²、定量下限: 0.01cph/cm²)を用いて、α線スペクトルを7日間測定し、トレーサー²⁰⁸Poの量から²¹⁰Poを測定した。この分析方法の定量下限は2dpm/kgであり、この装置では²¹⁰Poを測定することができなかつたところから、試料の²¹⁰Po量は2dpm/kg未満であることが分かり、その結果を表1に示した。

【0015】さらに、この3年経過させたSn板を試料とし、これを熱塩酸に溶解し、得られた液をICP(プラズマ発光分光分析装置、定量下限: 1ppm)で分析し、不純物Pb量を測定し、その結果を表1に示した。

【0016】なお、表面α線量および²¹⁰Po量の測定を精練後3年経過後の試料で行うのは、精練によりSn中の主放射性核種である²¹⁰Poが減少し、見掛けα線量が減少する現象が存在するためであり、²¹⁰Poの親核種である²¹⁰Pbが壊変し、²¹⁰Poが放射平衡に達するのに約2.3年かかり、3年経過後に測定すれば、α線量も²¹⁰Poも真の値を測定することができるからである。

【0017】従来例1

市販のSnを単独で高純度黒鉛ルツボに入れ、これを真空蒸留装置に装入し、10⁻³Torrの真空雰囲気中、900℃で10時間加熱することを2度繰り返すことにより、実施例1と同様にPbを蒸発させ、蒸発したPb

4

は捕集傘内で凝固し、Pbを除去し、冷却後、高純度黒鉛ルツボ内に残留したSnを取り出し、1mmの厚さに圧延することによりSn板を作製し、実施例1と同様に3年経過後の表面α線量、²¹⁰Poおよび不純物Pb量を測定し、その結果を表1に示した。

【0018】実施例2

前記高純度黒鉛ルツボ内で高周波誘導炉で溶解して得られたSn-1wt%Pb合金をアノードとし、

液組成: Sn: 30g/l、スルファミン酸: 196g/l

カソード電流密度: 2.0A/dm³、

液温: 35℃、

の条件で電解することによりPbを除去し、カソードにSnを析出させ、カソードのSnを実施例1と同様に圧延して得られたSn板の3年経過後の表面α線量、²¹⁰Poおよび不純物Pb量を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。

【0019】従来例2

市販のSnをアノードとし、実施例2と同じ条件で電解することによりPbを除去し、カソードにSnを析出させ、カソードのSnを実施例1と同様に圧延して得られたSn板の3年経過後の表面α線量、²¹⁰Poおよび不純物Pb量を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。

【0020】実施例3

電解液として、JIS-K 8951に規定される試薬特級硫酸と高純度純水を用い、酸濃度: 250g/lの硫酸を作製し、これにゼラチン: 2g、βナフトール: 2gを添加した溶液を用意した。この電解液を用い、前記高純度黒鉛ルツボ内で高周波誘導炉で溶解して得られたSn-1wt%Pb合金をアノードとし、ステンレス板をカソードとし、電流密度: 0.8A/dm³、液温: 45℃、の条件で電解することによりカソードにSnを析出させ、カソードのSnを実施例1と同様に圧延して得られたSn板の3年経過後の表面α線量、²¹⁰Poおよび不純物Pb量を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。

【0021】従来例3

市販のSnをアノードとし、実施例3と同じ条件で電解することによりカソードにSnを析出させ、カソードのSnを実施例1と同様に圧延して得られたSn板の3年経過後の表面α線量、²¹⁰Poおよび不純物Pb量を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

種 別		試料	精錬した錫の3年経過後の測定値		
			α 線量 (cpb/c m ²)	²¹⁰ P o量 (dpm/kg)	不純物P b量 (ppm)
実施例	1	Sn-1wt%Pb合金	<0. 0 0 0 5	<2	3
	2		<0. 0 0 0 5	<2	4
	3		<0. 0 0 0 5	<2	2
従来例	1	市販のSn	0. 7 1	$3. 5 \times 10^3$	1
	2		1. 4 3	$7. 0 \times 10^3$	1
	3		0. 2 4	$1. 2 \times 10^3$	1

【0023】

【発明の効果】表1に示される結果から、市販のSnをそのまま単独で精錬する従来例1～3により得られたSnに含まれる不純物Pb量は、市販のSnに表面 α 線量が10cph/cm²以下の高純度Pbを合金化したSn-Pb合金を精錬する実施例1～3により得られたSnに含まれる不純物Pb量よりも少いにもかかわらず、実施例1～3により得られたSnの α 線量および²¹⁰Po量は従来例1～3により得られたSnの α 線量および*

*²¹⁰Po量よりも格段に少ないことが分かる。実施例1～3のSn中の α 線の放出源である²¹⁰Poの減少は、Sn中の²¹⁰Pbが合金化したPbに希釈され、Pb除去を目的とした精錬後には、Sn中の²¹⁰Pbが極端に減少していることを示しているものである。上述のように、この発明の方法によると、 α 線量の極めて少ない錫を製造することができ、産業上優れた効果を奏するものである。